

CLIPPEDIMAGE= JP405290843A
PAT-NO: JP405290843A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05290843 A
TITLE: LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: November 5, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUJIMOTO, MASAHISA
YOSHINAGA, NORIYUKI
UENO, KOJI
MORIWAKI, KAZUO
NISHIO, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SANYO ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04116926

APPL-DATE: April 9, 1992

INT-CL_(IPC): H01M004/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery of a large battery capacity by using a compound of which a part of carbon atoms forming a graphite skeleton are substituted by boron atoms and nitrogen atoms for a negative electrode.

CONSTITUTION: In a lithium secondary battery BA1 comprising a positive electrode 1, a negative electrode 2, a separator 3, a positive electrode lead 4, a negative electrode lead 5, etc., a compound of which a part of carbon atoms forming skeleton of graphite crystals are substituted by boron atoms and nitrogen atoms is used for the negative electrode 2 as a substance capable of storing and discharging lithium. By thus using the compound having a larger capacity than that of material such as cokes comprising carbon atoms only for the negative electrode material, a lithium secondary battery of a large battery

capacity can be obtained. For the compound, that expressed by a
formula of
BC<SB>3</SB>N is preferable.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-290843

(43)公開日 平成5年(1993)11月5日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/58

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-116926

(22)出願日 平成4年(1992)4月9日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 好永 宣之

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 上野 浩司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

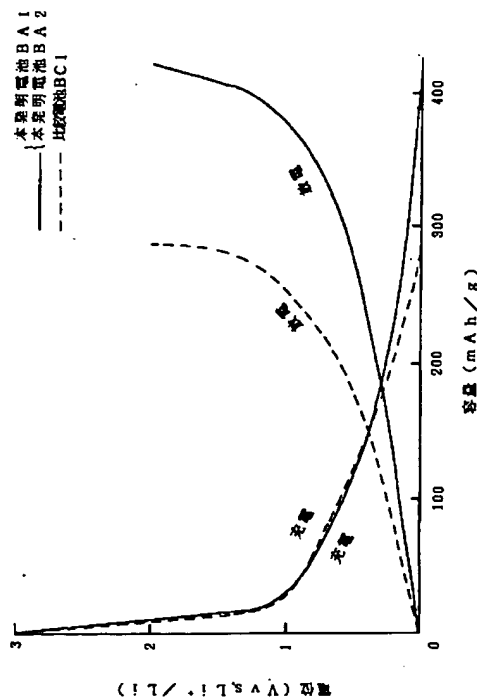
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【構成】黒鉛結晶の骨格を形成する炭素原子の一部を、ホウ素原子単独、又は、ホウ素原子及び窒素原子の2種の原子で置換してなる化合物が、リチウムを吸蔵放出可能な物質として、負極に使用される。

【効果】コークスなどに比し容量の大きい化合物が負極に使用されているので、負極のリチウム吸蔵放出可能な量が多く、このため電池容量が大きい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】黒鉛結晶の骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子及び窒素原子で置換してなる化合物が、リチウムを吸蔵放出可能な物質として、負極に使用されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記化合物が組成式 BC_3 Nで表される請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】黒鉛結晶の骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子で置換してなる化合物が、リチウムを吸蔵放出可能な物質として、負極に使用されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】前記化合物が組成式 BC_3 で表される請求項3記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、特に電池容量の増大を目的とした負極材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近時、リチウム二次電池の負極材料として、可撓性に優れたこと、モッシー状のリチウムが電析するおそれがないことなどの理由から、コークス等の炭素材料が、従来のリチウム金属に代わる負極材料として検討されている。

【0003】しかしながら、コークス等の炭素材料は、充電間隔の長期化が求められているリチウム二次電池においては、未だ充分な容量（リチウム吸蔵能）を有するものとは言い難い。たとえば、通常のコークスの容量は、 240mAh/g 程度であり、この程度の容量のコークスを負極に使用して単3型のリチウム二次電池を作製しても、その電池容量は $350\sim 400\text{mAh}$ 程度に過ぎない。

【0004】本発明は、かかる問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、電池容量の大きいリチウム二次電池を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための請求項1記載の発明に係るリチウム二次電池（以下、「第1電池」と称する。）は、黒鉛結晶の骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子及び窒素原子で置換してなる化合物が、リチウムを吸蔵放出可能な物質として、負極に使用されてなる。

【0006】また、請求項3記載の発明に係るリチウム二次電池（以下、「第2電池」と称する。）は、黒鉛結晶の骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子で置換してなる化合物が、リチウムを吸蔵放出可能な物質として、負極に使用されてなる。なお、第1電池及び第2電池を総称して便宜上本発明電池と称することがある。

【0007】本発明電池における負極においては、六方最密充填の結晶構造を有する黒鉛結晶の骨格原子たる炭

素原子の一部が、ホウ素原子や窒素原子で置換された形の結晶構造を有する化合物が使用される。

【0008】第1電池における上記化合物としては、組成式 BC_3 Nで表される化合物が好ましい。

【0009】この組成式 BC_3 Nで表される化合物は、たとえば窒化ホウ素（BN）とピッチコークスとを、重量比 $5:95\sim 50:50$ で混合し、窒素ガス雰囲気下において $2000\sim 3000^\circ\text{C}$ で $15\sim 20$ 時間程度焼成することにより得られる。

【0010】第2電池における上記化合物としては、組成式 BC_3 で表される化合物が好ましい。

【0011】この組成式 BC_3 で表される化合物は、たとえば炭化ホウ素（ B_4C ）や酸化ホウ素（ B_2O_3 ）とピッチコークスとを、重量比 $5:95\sim 50:50$ で混合し、窒素ガス雰囲気下において $2000\sim 3000^\circ\text{C}$ で $15\sim 20$ 時間程度焼成することにより得られる。この場合の酸化ホウ素とピッチコークスとの好適な重量混合比は、 $7:93\sim 15:85$ 程度であるが、特に $10:90$ 程度が最適である。なお、酸化ホウ素に代えてホウ素単体を使用することも可能である。

【0012】第1電池及び第2電池における上記いずれの化合物も、常法により、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等の結着剤と混練されて負極合剤として使用される。

【0013】本発明電池は、電池容量を増大させるために、コークス等の炭素原子だけからなる材料に比べて容量の大きい化合物を負極材料として使用した点に最大の特徴を有する。それゆえ、正極材料、非水系電解質、セパレータ（液体電解質を使用する場合）などについては、種々の材料を制限なく使用することが可能である。

【0014】たとえば、正極材料たるLiを吸蔵放出可能な材料としては、 FeS_2 等の金属カルコゲン化合物や、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等の金属酸化物が例示される。なお、これらは、導電剤及び結着剤と混練して正極合剤として使用される。

【0015】また、電解質についても、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート又はこれらの混合溶媒に $LiPF_6$ や $LiClO_4$ 等の溶質を溶かした溶液など、種々の非水系電解質を用いることができる。また、 LiI （ヨウ化リチウム）などの固体電解質を使用することにより、液漏れのない、メンテナンスフリーの信頼性の高い電池を得ることも可能である。

【0016】

【作用】本発明電池においては、黒鉛骨格を形成する炭素原子の一部がホウ素や窒素で置換された、容量の大きい化合物が負極に使用されているので、負極のリチウム吸蔵可能な量が多い。

【0017】因みに、本発明において負極材料として使用される化合物の容量は、 375mAh/g 程度と高く、またかかる化合物を負極に使用して単3型のリチウ

ム二次電池を作製した場合の当該電池の容量は、500～600mAh程度となるので、コークスを使用した単3型のリチウム二次電池(350～400mAh程度)に比し、電池容量が格段大きい。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0019】(実施例1)

〔正極の作製〕正極材料としての LiCoO_2 に、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのPTFEとを、重量比90:5:5の比率で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を集電体としてのアルミニウム箔に圧延し、250°Cで2時間真空下で加熱処理して正極を作製した。

【0020】〔負極の作製〕窒化ホウ素とピッチコークスとを、重量比30:70で混合し、窒素ガス雰囲気下において2000°Cで16時間焼成して組成式 BC_3N で表される化合物を得た。次いで、上記化合物に、結着剤としてのPTFEを、重量比95:5の比率で混合して負極合剤を得た。この負極合剤を、集電体としてのアルミニウム製の箔に圧延し、250°Cで2時間真空下で加熱処理して負極を作製した。

【0021】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶かして電解液を調製した。

【0022】〔本発明電池BA1(第1電池)の作製〕以上の正負両極及び電解液を用いて本発明に係る円筒型のリチウム二次電池BA1を作製した(電池寸法:直径14.2mm;長さ50.0mm)。なお、セパレータとしてイオン透過性のポリプロピレン製の微孔性薄膜を用いた。

【0023】図1は作製した電池BA1の断面図であり、同図に示す電池BA1は、正極1及び負極2、これら両電極を離隔するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は非水電解液が注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池BA1内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになって

いる。

【0024】(実施例2)

〔本発明電池BA2(第2電池)の作製〕炭化ホウ素とピッチコークスとを、重量比10:90で混合し、窒素ガス雰囲気下において2400°Cで16時間焼成して炭素結晶中の炭素の一部がホウ素で置換された組成式 BC_3 で表される化合物を得た。このようにして得た化合物を組成式 BC_3N で表される化合物に代えて使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明に係る円筒型のリチウム二次電池BA2を作製した。

【0025】(比較例1)負極材料としてコークスを用い、これとPTFEとを重量比95:5の比率で混合して負極を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、比較電池BC1を作製した。

【0026】(各負極の充放電容量)本発明電池BA1、BA2及び比較電池BC1において負極に使用した電極を作用極として、3極式試験法により、各電極の充放電特性を調べた。

【0027】図2は、その場合の充放電特性を、縦軸に Li^+/Li 単極電位に対する負極の電位(V)を、また横軸に負極材料1g当たりの充放電容量(mAh/g)をとって示したグラフである。同図より、本発明電池BA1及びBA2の負極は、電位が1Vに上昇するまでの放電容量が375mAh/gと大きいものに対して、比較電池BC1の負極(コークス電極)は、電位が1Vに上昇するまでの放電容量が240mAh/gと極めて小さいことが分かる。

【0028】叙上の実施例では本発明を円筒型電池に適用する場合の具体例について説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は扁平型、角型等、種々の形状のリチウム二次電池に適用し得るものである。

【0029】

〔発明の効果〕本発明に係るリチウム二次電池は、容量の大きい化合物が負極材料として使用されているので、負極のリチウム吸蔵放出可能な量が多く、このため電池容量が大きいなど、本発明は優れた特有の効果奏する。

【図面の簡単な説明】

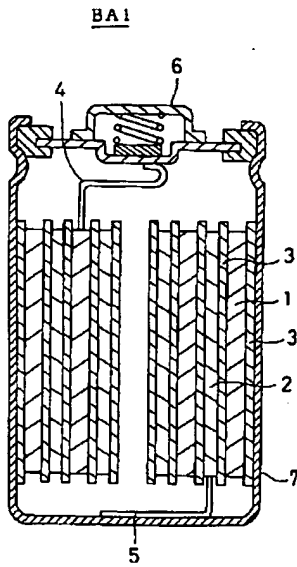
【図1】円筒型の本発明電池BA1の断面図である。

【図2】充放電特性図である。

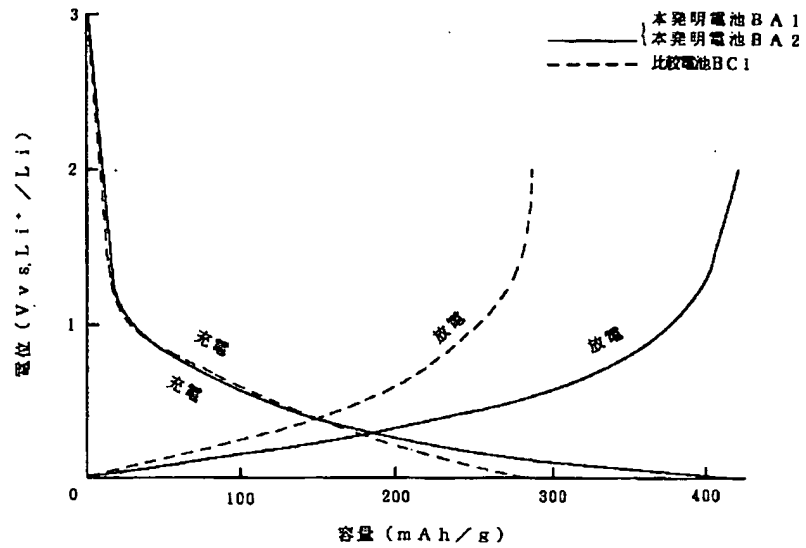
【符号の説明】

BA1 電池
2 負極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 森脇 和郎
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内